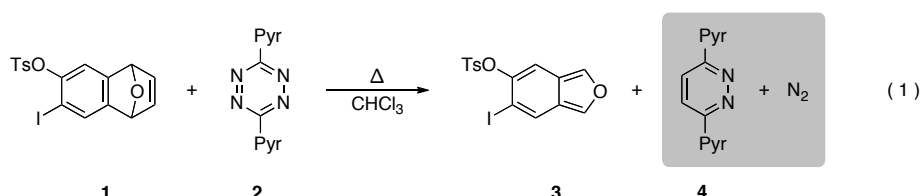


# 2012 年度 修士論文要旨

## 置換イソベンゾフランの ワンポット合成法の開発とその応用

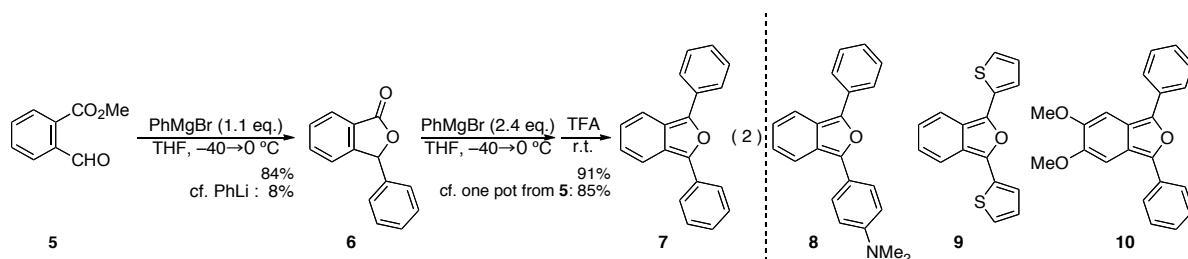
関西学院大学大学院理工学研究科  
化学専攻 羽村研究室 中山 涼介

イソベンゾフランは、その独特な  $\pi$  共役構造に基づく特徴的な物性や反応性を秘めている。例えば、イソベンゾフランをジエン成分とする [4+2] 環付加反応を利用した多環式化合物の合成は、その好例である。しかし、イソベンゾフランはその高い反応性のため、用事調製により反応に用いられるのが専らであり、その合成的利用は限定されている。一方、最近我々は、これまで取り扱いが難しいとされていたイソベンゾフランを、適切な条件で純粋に単離・精製できることを見出している(式 1)。この貴重な発見を鍵として、独自の分子変換を行う機会に恵まれている。しかし、このイソベンゾフラン合成法では、その合成のために同モル量のテトラジン **2** が必要であること、また副生成物として同モル量のジアジン **4** が生じることから、経済性や原子効率の点で満足のいくものではない。そこで本修士研究では、多様なイソベンゾフランを効率良く合成するための新しい合成法の開発と、これを基盤とする新しい機能性分子の創製を目指して研究を行った。

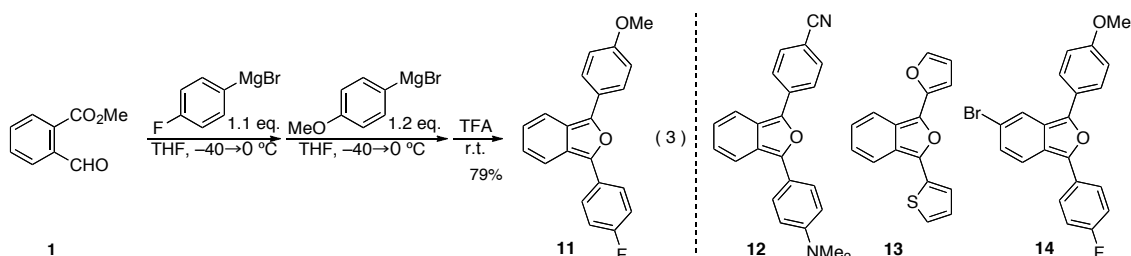


### 【イソベンゾフランのワンポット合成法の開発】

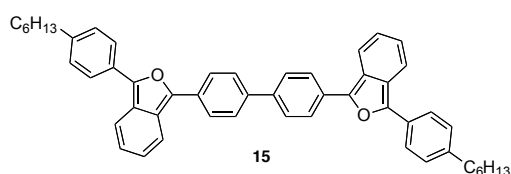
オルトホルミル安息香酸エステルの二つのカルボニル基に対する連続的な求核付加を鍵とする、新規イソベンゾフラン合成法の開発を試みた。すなわち、メチルエステル **1** に対して、フェニルマグネシウムブロミドを 1.1 倍モル作用させると、アルデヒド部位への選択的な求核付加の後、分子内環化反応が進行し、ラクトン **2** が収率良く得られた。次に、このラクトン **2** に対してフェニルマグネシウムブロミドを作用させた後、酸性条件に付したところ、ジフェニルイソベンゾフラン **7** が収率 91% で得られた。なお、この反応は出発物質 **1** に対して、Grignard 試薬を一度に 2.4 倍モル作用させても、きれいに反応が進行することが分った。同様に、芳香環上に種々の置換基を持つ Grignard 反応剤を用いて反応を行うことによって、対称型のイソベンゾフランを得ることができた。



また、このワンポット反応を利用して、非対称型のイソベンゾフランを簡便に合成することもできた。すなわち、出発物質 **1** に対して、*p*-フルオロフェニルマグネシウムブロミドと *p*-メトキシフェニルマグネシウムブロミドを連続的に作用させた後、酸性で処理すると、非対称型の化合物 **11** を選択的に与えた。この手法を用いて、芳香環上に電子供与性置換基と電子求引性置換基を持つ、ドナー・アクセプター型の化合物やヘテロ環を持つ非対称型の化合物の合成を行うこともできた。



さらに、ジリチオビフェニルを求核種として用いたワンポット合成法を利用して、物性の点で興味の持たれる、イソベンゾフランダイマー**15**の合成を行うこともできた。



#### 【アルキニル基を持つイソベンゾフランの合成】

上述のように、メチルエステル **1** への二重求核付加反応を利用して、対称型及び非対称型のジアリールイソベンゾフランの合成を行うことができた。しかし、この反応のさらなる適用を試みたところ、アルキニル基を持つイソベンゾフランの合成は困難であることが分った。そこで、ベンゾシクロブテノンへの求核付加-酸化的開裂を鍵とする新たなイソベンゾフラン合成法を試みた。すなわち、ベンゾシクロブテノン **16** にアルキニルリチウムを作用させて得られるアルコール **17** に二酸化マンガンを用いると、酸化的に四員環が開裂し、オルトホルミルアリールケトン **18** を得ることができた。このようにして合成したケト-アルデヒドに対して、アルキニルマグネシウムブロミドを作用させ、酸性に付すことでジアルキニルイソベンゾフラン **19** を収率 59% で与えた。

